

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-227765

(43)Date of publication of application : 02.09.1997

(51)Int.Cl. C08L 63/00
C08L 63/00
C08L 63/00
C08L 63/00
C08G 59/62
C08K 3/00
C08K 3/28
C08K 3/32
C08K 9/00
H01L 23/29
H01L 23/31

(21)Application number : 08-318965

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 29.11.1996

(72)Inventor : UEDA SHIGEHISA

(30)Priority

Priority number : 07334726 Priority date : 22.12.1995 Priority country : JP

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an epoxy resin composition for semiconductor sealing, excellent in soldering crack resistance and high-temperature storability containing no halogen and antimony, and without causing deterioration of flame retardancy by using red phosphorus flame retardant.

SOLUTION: This resin composition contains an epoxy resin, a phenolic resin curing agent, a curing accelerator, an inorganic filler and a red phosphorus flame retarder as essential components in which the ratio (a/b) of the number of the epoxy groups in the epoxy resin (a) to the number of the phenolic hydroxyl group of the phenolic resin curing agent (b) is 0.8-1.2, the amount of the inorganic filler is 70-90wt.% of the whole resin composition, the glass transition point of the cured product of the whole resin composition is 100-160° C and the coefficient of linear expansion is $0.8-1.8 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ at 25° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.08.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-227765

(43)公開日 平成9年(1997)9月2日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C08L 63/00	NLD NKT NKV NKW		C08L 63/00	NLD NKT NKV NKW
C08G 59/62	NJS		C08G 59/62	NJS
審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全6頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-318965

(22)出願日 平成8年(1996)11月29日

(31)優先権主張番号 特願平7-334726

(32)優先日 平7(1995)12月22日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72)発明者 上田 茂久

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 赤燐系難燃剤を用いることにより難燃性を低下させることなく、ハロゲン、アンチモン含まず、耐半田クラック性及び高温保管性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 エポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤、硬化促進剤、無機充填材及び赤燐系難燃剤を必須成分とする樹脂組成物において、エポキシ樹脂のエポキシ基数(a)とフェノール樹脂硬化剤のフェノール性水酸基数(b)の比(a)/(b)が0.8~1.2、全樹脂組成物中の無機充填材が70~90重量%で、かつ全樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度が100~160℃、25℃での線膨張係数が0.8~1.8×10⁻⁵/℃である半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エポキシ樹脂、(B) フェノール樹脂硬化剤、(C) 硬化促進剤、(D) 無機充填材及び (E) 赤燐系難燃剤を必須成分とする樹脂組成物において、エポキシ樹脂のエポキシ基数 (a) とフェノール樹脂硬化剤のフェノール性水酸基数 (b) の比 (a) / (b) が 0.8 ~ 1.2、全樹脂組成物中の無機充填材が 70 ~ 90 重量%で、かつ全樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度が 100 ~ 160 °C、25 °Cでの線膨張係数が $0.8 \sim 1.8 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ であることを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 赤燐系難燃剤が、赤燐の表面を水酸化アルミニウムで被覆した後、更にその表面をフェノール樹脂で被覆したものであり、該赤燐系難燃剤中の赤燐の含有量が 60 ~ 95 重量%で、かつ平均粒径が 10 ~ 70 μm 、最大粒径が 150 μm 以下である請求項1記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 全樹脂組成物中にイオン捕捉剤を 0.2 ~ 2 重量%含む請求項1、又は2記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 イオン捕捉剤が、 $\text{BiO}_x(\text{OH})_y(\text{NO}_3)_z$ [ここで、 $X=0.9 \sim 1.1$ 、 $Y=0.6 \sim 0.8$ 、 $Z=0.2 \sim 0.4$] 及び/又は $\text{Mg}_{4.3}\text{Al}_2(\text{OH})_{12.6}\text{CO}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ である請求項3記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は耐半田クラック性及び高温保管性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ダイオード、トランジスタ、集積回路等の電子部品は、エポキシ樹脂組成物で封止されている。この樹脂組成物中には、難燃剤としてハロゲン系難燃剤、あるいはハロゲン系難燃剤と三酸化アンチモンとを併用したものが配合されており、高温においてハロゲンガスあるいはハロゲン化アンチモンガスを発生させ難燃化を図っている。しかし、この方法では、ハロゲンあるいはハロゲンとアンチモンの併用系を使用するため、電子部品が高温にさらされている間にハロゲンあるいはハロゲン化アンチモンによるアルミニウム配線の腐食や、チップのアルミパッドと金線の結合部の切断等の不良を招き大きな問題となっている。

【0003】この様な問題に対して、電子部品の使用環境よりも高いガラス転移温度を有するエポキシ樹脂組成物を使用し、高温保管中のハロゲンやハロゲン化アンチモンの拡散を低減させて高温保管性を改善する方法、イオン捕捉剤を添加し、高温保管中のハロゲンやハロゲン化アンチモンを捕捉する方法、更にこれら2種を組み合わせた方法が用いられている。

【0004】近年電子部品の表面実装化、小型化・薄型化が進み、回路基板への実装時の耐半田クラック性向上への要求が厳しくなっており、耐半田クラック性と高温保管性の両方を満足するものが望まれている。しかしながら、ハロゲンやハロゲンとアンチモンを併用した難燃剤系を用いると、耐半田クラック性の良好な樹脂系の様にガラス転移温度が低いとイオン捕捉剤を添加しても高温保管性を満足させるレベルまで達せず、また高いガラス転移温度の樹脂系では耐半田クラック性が達成されていない。従って、低いガラス転移温度でも高温保管性を満足されるエポキシ樹脂組成を提供できるまでに至っていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、この様な問題に対して、赤燐系難燃剤を用いることにより難燃性を低下させることなく、ハロゲン、アンチモンを含まない耐半田クラック性及び高温保管性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物を提供するところにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) エポキシ樹脂、(B) フェノール樹脂硬化剤、(C) 硬化促進剤、(D) 無機充填材及び (E) 赤燐系難燃剤を必須成分とする樹脂組成物において、エポキシ樹脂のエポキシ基数 (a) とフェノール樹脂硬化剤のフェノール性水酸基数 (b) の比 (a) / (b) が 0.8 ~ 1.2、全樹脂組成物中の無機充填材が 70 ~ 90 重量%で、かつ全樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度が 100 ~ 160 °C、25 °Cでの線膨張係数が $0.8 \sim 1.8 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ であり、好ましくは赤燐系難燃剤が、赤燐の表面を水酸化アルミニウムで被覆した後、フェノール樹脂で被覆されものである半導体封止用エポキシ樹脂組成物である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明に用いるエポキシ樹脂は、1分子中にエポキシ基を2個以上有するモノマー、オリゴマー、ポリマー全般を言い、例えばビフェニル型エポキシ化合物、ビスフェノール型エポキシ化合物、スチルベン型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ化合物、アルキル変性トリフェノールメタン型エポキシ樹脂及びトリアジン核含有エポキシ樹脂等が挙げられ、単独でも混合して用いても差し支えない。

【0008】本発明に用いるフェノール樹脂硬化剤は、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、パラキシリレン変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、トリフェノールメタン化合物等が挙げられ、特にフェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、パラキシリレン変性フェノール樹脂等

が好ましく、単独でも混合して用いても差し支えない。

【0009】また、これらのエポキシ樹脂とフェノール樹脂硬化剤の組み合わせとしては、エポキシ樹脂成分として、ビフェニル型エポキシ化合物やクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノール樹脂成分として、パラキシリレン変性フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂やジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂が好ましい。更に、樹脂組成物中のエポキシ樹脂のエポキシ基数(a)とフェノール樹脂硬化剤のフェノール性水酸基数(b)の比(a)/(b)を0.8~1.2とすることにより、この樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度は100~160℃となり、所望のガラス転移温度が得られる。ガラス転移温度が100℃未満だと寸法安定性に劣り、160℃を越えると耐半田クラック性に劣るため好ましくない。エポキシ樹脂のエポキシ基数(a)とフェノール樹脂硬化剤のフェノール性水酸基数(b)の比(a)/(b)は、0.8~1.2であり、0.8未満あるいは1.2を越えると硬化性、寸法安定性、強度低下等の不具合を生じる。

【0010】本発明に用いる硬化促進剤は、エポキシ基とフェノール性水酸基との硬化反応を促進させるものであればよく、一般に封止材料に使用されているものを広く使用することができる。例えば、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7、トリフェニルホスフィン、ベンジルジメチルアミンや2-メチルイミダゾール等が挙げられ、単独でも混合して用いても差し支えない。

【0011】本発明に用いられる無機充填材としては、熔融シリカ粉末、結晶シリカ粉末、アルミナ、窒化珪素等が挙げられる。これらの無機充填材の全樹脂組成物中の配合量は、70~90重量%が好ましく、成形性と耐半田クラック性のバランスから、樹脂組成物の硬化物の25℃での線膨張係数が、 $0.8 \sim 1.8 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ の範囲のものでなければならない。 $0.8 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 未満であると硬化収縮量が小さいため金型からの離型性が劣り、 $1.8 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ を越えると耐半田クラック性に劣るため好ましくない。また無機充填材の配合量が、70重量%未満だと吸水率が高いため耐半田クラック性が低下し、90重量%を越えると熔融粘度が上昇するため流動性が低下する。本発明のガラス転移温度及び線膨張係数は、樹脂組成物を低圧トランスファー成形機にて175℃、120秒の条件で作成した試験片(15mm×4mm×3mm)を、熱機械分析装置により、0℃から昇温速度5℃/分で加熱し、温度上昇に伴う寸法変化を測定し、25℃での接線から線膨張係数を、25℃と240℃の接線の交点からガラス転移温度を測定した。

【0012】本発明で用いる赤燐系難燃剤には、赤燐単独も含まれるが酸化され易く、また不安定なため取扱いに難点があり、より好ましいものは予め赤燐の表面を水

酸化アルミニウムで被覆した後、更にその表面をフェノール樹脂で被覆したものである。被覆された難燃剤中の赤燐の含有量は60~95重量%であることが好ましく、赤燐含有量が60重量%未満だと樹脂組成物中に多量に配合する必要がある、で好ましくない。95重量%を越えると赤燐の安定性の点で問題がある。また赤燐系難燃剤の粒径としては、平均粒径が10~70μm、最大粒径が150μm以下のものが好ましい。平均粒径が10μm未満だと樹脂組成物の流動性の低下をきたし、70μmを越えると難燃剤の分散性が悪化し好ましくない。また最大粒径が150μmを越えると充填性に問題が生じ好ましくない。これらの赤燐系難燃剤としては、例えば、燐化学工業(株)のノーバレッド、ノーバエクセル等があり市場より容易に入手することができる。全樹脂組成物中の赤燐の含有量としては0.3~5重量%が好ましく、0.3重量%未満だと難燃性が不足する。また赤燐は、可燃性で難燃剤自身が酸化して難燃性を発揮するため、5重量%を越えると難燃剤が多すぎることにより難燃剤が燃焼を助ける働きをし難燃性が不足する。

【0013】本発明に用いるイオン捕捉剤は、ハロゲンアニオン、有機酸アニオン、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン等を捕捉することによりイオン性不純物を減少させるものである。樹脂等に含まれるイオン性不純物によりアルミニウム配線が腐食されることは知られており、イオン性不純物を捕捉することによりアルミニウムの腐食反応を阻害するものである。イオン捕捉剤としては、 $\text{BiO}_x(\text{OH})_y(\text{NO}_3)_z$ 〔ここで、 $X=0.9 \sim 1.1$ 、 $Y=0.6 \sim 0.8$ 、 $Z=0.2 \sim 0.4$ 〕、 $\text{Mg}_{4.3}\text{Al}_2(\text{OH})_{12.6}\text{CO}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SbSi}_v\text{Bi}_w\text{O}_x(\text{OH})_y(\text{NO}_3)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 〔ここで、 $V=0.1 \sim 0.3$ 、 $W=1.5 \sim 1.9$ 、 $X=4.1 \sim 4.5$ 、 $Y=1.2 \sim 1.6$ 、 $Z=0.2 \sim 0.3$ 、 $n=1 \sim 2$ 〕等が挙げられ、これらの中では $\text{BiO}_x(\text{OH})_y(\text{NO}_3)_z$ 、 $\text{Mg}_{4.3}\text{Al}_2(\text{OH})_{12.6}\text{CO}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ が陰イオンを選択的に捕捉するためより好ましく、これらは単独でも混合して用いてもよい。またこれらのものは市場より容易に入手できる。このイオン捕捉剤は、全樹脂組成物中に0.2~2重量%含有することが好ましい。0.2重量%未満だと信頼性が不足し、2重量%を越えると難燃性が低下するためである。

【0014】本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤、硬化促進剤、無機充填材及び赤燐系難燃剤を必須成分とし、更に好ましくはイオン捕捉剤を添加するが、これ以外に必要な応じてシランカップリング剤、カーボンブラック、ベンガラ等の着色剤、天然ワックス、合成ワックス等の離型剤及びシリコーンオイル、ゴム等の低応力添加剤等の種々の添加剤を適宜配合しても差し支えない。また、本発明のエポキシ

樹脂組成物を成形材料として製造するには、必須成分である各成分、その他の添加剤をミキサー等によって十分に均一に混合した後、更に熱ロールまたはニーダー等で熔融混練し、冷却後粉碎して封止材料とすることができる。これらの成形材料は電気部品あるいは電子部品であ*

- ・ビフェニル型エポキシ化合物(YX4000H、油化シェルエポキシ(株))
(融点105℃、エポキシ当量195g/eq) 9.4重量部
- ・パラキシリレン変性フェノール樹脂(XL225シリーズ、三井東圧化学(株))
(軟化点80℃、水酸基当量175g/eq) 8.4重量部
(エポキシ樹脂のエポキシ基数(a)/フェノール樹脂のフェノール性水酸基(b)=1.0)
- ・熔融シリカ粉末(平均粒径15μm、比表面積2.2m²/g) 80.0重量部
- ・赤燐系難燃剤(赤燐の表面を水酸化アルミニウムで被覆した後、更にその表面をフェノール樹脂で処理したもので、赤燐含有量75重量%、平均粒径40μm、最大粒径120μm) 1.0重量部
- ・1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7(以下、DBU) 0.2重量部
- ・カーボンブラック 0.5重量部
- ・カルナバワックス 0.5重量部

上記の各成分をミキサーで常温で混合し、70~100℃で2軸ロールにより混練し、冷却後粉碎して樹脂組成物とした。

【0016】更に得られた樹脂組成物をタブレット化し、低圧トランスファー成形機にて175℃、70kg/cm²、120秒の条件で、耐燃性用試験片(127mm×12.7mm×1.0mm)及び熱機械分析用試験片(15mm×4mm×3mm)を成形し、また高温保管試験用、耐半田クラック試験用に6mm×6mmのチップを80pQFPに封止した。封止したテスト用素子について下記の高温保管性試験及び耐半田クラック試験を行なった。

・ガラス転移温度及び膨張係数：熱機械分析装置により、0℃から昇温速度5℃/分で加熱し、温度上昇に伴う寸法変化を測定し、25℃での接線から線膨張係数を、25℃と240℃の接線の交点からガラス転移温度を測定した。

・耐半田クラック性：封止したテスト用素子(パッケージ10個)を高温高湿下(85℃、相対湿度85%、72時間)に放置後、260℃の半田槽に浸漬しパッケージの亀裂の有無(クラック数)を観察した。

・高温保管性：封止したテスト用素子を高温下(185℃)に放置し、抵抗値の増加、断線を観測し、抵抗値上昇開始時間を測定した。

・耐燃性：UL-94垂直試験(試料厚さ1.0mm)。

以上の試験結果を表1に示す。

【0017】《実施例2~5》表1の処方に従って配合※

表 1

*るトランジスタ、集積回路等の被覆、絶縁、封止等に適用することができる。

【0015】

【実施例】以下に本発明を実施例で具体的に説明する。

《実施例1》

※し、実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。この樹脂組成物で試験用に封止した成形品を得、この成形品を用いて実施例1と同様に熱機械分析、耐半田クラック試験、高温保管試験及び耐燃性試験を行なった。試験結果を表1に示す。

《比較例1~6》表2の処方に従って配合し、実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。この樹脂組成物で試験用に封止した成形品を得、この成形品を用いて実施例1と同様に熱機械分析、耐半田クラック試験、高温保管試験及び耐燃性試験を行なった。試験結果を表2に示す。

【0018】実施例1で用いた材料以外の使用材料は下記のとおり。

- ・オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(軟化点60℃、エポキシ当量200g/eq)
- ・ブロム化エポキシ樹脂(軟化点65℃、エポキシ当量275g/eq)
- ・トリフェノールメタン型エポキシ化合物(融点60℃、エポキシ当量170g/eq)
- ・フェノールノボラック樹脂(軟化点80℃、水酸基当量104g/eq)
- ・球状シリカ粉末
- ・イオン捕捉剤1： $\text{BiO}_x(\text{OH})_y(\text{NO}_3)_z$
[ここで、 $x=0.9\sim1.1$ 、 $y=0.6\sim0.8$ 、 $z=0.2\sim0.4$]
- ・イオン捕捉剤2： $\text{Mg}_{4.3}\text{Al}_2(\text{OH})_{12.6}\text{CO}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$
- ・三酸化アンチモン

【0019】

	実 施 例				
	1	2	3	4	5
配合 (重量部)					
ビフェニル型エポキシ化合物	9.4		13.6	9.4	9.4
オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂		8.8			
パラキシレン変性フェノール樹脂	8.4		12.2	8.4	8.4
フェノールノボラック樹脂		4.0			
(a) / (b)	1.00	1.14	1.00	1.00	1.00
溶融シリカ粉末	80.0		71.5	79.5	79.5
溶融球状シリカ粉末		85.0			
赤燐系難燃剤	1.0	1.0	1.5	1.0	1.0
DBU	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
カーボンブラック	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
カルナバワックス	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
イオン捕捉剤1				0.5	
イオン捕捉剤2					0.5
物性					
ガラス転移温度 (°C)	105	155	109	106	107
線熱膨張係数 ($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)	1.2	1.0	1.7	1.2	1.2
耐半田クラック性 (個/10個中)	0	0	2	0	0
高温保管性 (時間)	800	900	800	1000<	1000<
耐燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

【0020】

表 2

	比 較 例					
	1	2	3	4	5	6
配合 (重量部)						
ビフェニル型エポキシ化合物	8.1	8.1			10.2	4.8
オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂				17.9		
トリフェノールメタン型エポキシ化合物			12.9			
ブロム化エポキシ樹脂	1.5	1.5				
パラキシレン変性フェノール樹脂	8.2	8.2			7.6	
フェノールノボラック樹脂			7.9	9.4		2.5
(a) / (b)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.23	1.02
溶融シリカ粉末	80.0	79.0		70.0	80.0	
溶融球状シリカ粉末		77.0			91.0	
赤燐系難燃剤			1.0	1.5	1.0	0.5
DBU	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
カーボンブラック	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
カルナバワックス	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
三酸化アンチモン	1.0	1.0				
イオン捕捉剤1		1.0				
物性						
ガラス転移温度 (°C)	105	105	182	160	87	108
線熱膨張係数 ($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)	1.2	1.2	1.4	1.9	1.2	0.7
耐半田クラック性 (個/10個中)	0	0	10	10	成形不可	
高温保管性 (時間)	400	500	1000	900	成形不可	
耐燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

【0021】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物により、半導体素子*

＊を封止することにより、耐半田クラック性及び高温保管性に優れた半導体装置を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K	3/00		C 0 8 K	3/00
	3/28			3/28
	3/32			3/32
	9/00			9/00
H 0 1 L	23/29		H 0 1 L	23/30
	23/31			R